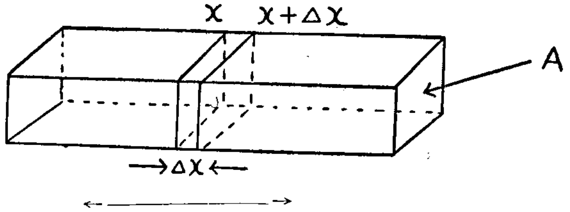
$\frac{d\phi}{dx}$ 爲 Potential gradient. K 前面之負號乃根據一般向量之規律，如流速爲正時 Potential gradient 乃爲負之緣故，(2) 式在土壤飽和或不飽和時均可適用。

現設有一不飽和之土柱如圖 2，如 Y, Z 方向之水份分佈爲均勻而只有X方向爲不均勻則水分移動只能在X方向進行，現欲計算 $A\triangle x$ 的體積中因水分移動而增加的水分，該水量應爲 x 及 $x+\triangle x$ 兩點之流動差乘斷面積及經過之時間。



(圖二)

$$\triangle q = -A\triangle t\left(k(\phi)\frac{\partial\phi}{\partial x}\Big|_{x} - k(\phi)\frac{\partial\phi}{\partial x}\Big|_{x+\Delta x}\right) \qquad (3)$$

$\triangle q$ 爲增加之水量，其餘符號如舊，再則 $\theta = q/v$，q 爲水分，v 爲體積，θ 爲濃度，(3)式可寫成

$$A\triangle x\triangle\theta = -A\triangle t\left(k(\phi)\frac{\partial\phi}{\partial x}\Big|_{x} - k(\phi)\frac{\partial\phi}{\partial x}\Big|_{x+\Delta x}\right)$$

移項

$$\frac{\triangle\theta}{\triangle t} = \frac{k(\phi)\frac{\partial\phi}{\partial x}\Big|_{x+\Delta x} - k(\phi)\frac{\partial\phi}{\partial x}\Big|_{x}}{\triangle x}$$

當 $\triangle t$ 接近於零

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial t}\right)_x = \frac{\partial}{\partial x}\left[k(\phi)\frac{\partial\phi}{\partial x}\right]_t \qquad (4)$$

如將 $\frac{\partial\phi}{\partial x} = \frac{d\phi}{d\theta}\cdot\frac{\partial\theta}{\partial x}$ 導入(4)式

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial t}\right)_x = \frac{\partial}{\partial x}\left[D(\theta)\frac{\partial\theta}{\partial x}\right]_t \qquad (5)$$

$D(\theta) = k(\phi)\frac{d\phi}{d\theta}$，$D(\theta)$ 常被稱爲 Diffusivity (5)式爲 one-dimension 的 flow equation, three-dimension 的場合(5)變成

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} = \nabla(K\nabla\phi)$$

$$\nabla = i\frac{\partial}{\partial x} + j\frac{\partial}{\partial y} + k\frac{\partial}{\partial z}$$

磷酸之解離與其造鹽反應

主講人：林　鴻　淇（國立臺灣大學農學院教授）

日　期：民國53年12月24日

磷酸爲具有三個質子之酸。在極性溶液之完閉化學系中，H_3PO_4 必解離成各種離子而達平衡。式示之，（C 表濃度）：

$$C_P = C_{H_3PO_4} + C_{H_2PO_4^-} + C_{HPO_4^{2-}} + C_{PO_4^{3-}} \cdots\cdots\cdots (1)$$

設定：爲α_1, α_2, α_3 爲各酸根之解離度，C 爲剩餘未解離酸，則：

$$\alpha_1=\frac{C_{H_2PO_4^-}}{C_P}=\frac{C_{H_2PO_4^-}}{C_{H_3PO_4}+C_{H_2PO_4}+C_{HPO_4}+C_{PO_4}}\cdots\cdots(2)$$

$$\alpha_2=\frac{C_{HPO_4^{2-}}}{C_P}\cdots\cdots(3)$$

$$\alpha_3=\frac{C_{PO_4^{3-}}}{C_P}\cdots\cdots(4)$$

$$\rho=\frac{C_{H_3PO_4}}{C_P}\cdots\cdots(5)$$

又：

$$\frac{C_{H^+}\cdot C_{H_2PO_4^-}}{C_{H_3PO_4}}=Ka_1\cdots\cdots(6)$$

$$\frac{C_{H^+}\cdot C_{HPO_4^{2-}}}{C_{H_2PO_4^-}}=Ka_2\cdots\cdots(7)$$

$$\frac{C_{H^+}+C_{PO_4^{3-}}}{C_{HPO_4^{2-}}}=Ka_3\cdots\cdots(8)$$

（略去C符號）

由(1)式 $$\frac{1}{\alpha_1}=\frac{H_3PO_4}{H_2PO_4^-}+\wedge+\frac{HPO_4^{2-}}{H_2PO_4^-}+\frac{PO_4^{3-}}{H_2PO_4}\cdots\cdots(9)$$

餘類推。利用(6)，(7)，(8)式改寫(9)式得：

$$\alpha_1=\frac{1}{1+\frac{H}{K_1}+\frac{K_2}{H}+\frac{K_2K_3}{H^2}}\cdots\cdots(10)$$

同理得： $$\alpha_2=\frac{1}{1+\frac{H^2}{K_1K_2}+\frac{H}{K_2}+\frac{K_3}{H}}\cdots\cdots(11)$$

$$\alpha_3=\frac{1}{1+\frac{H^3}{K_1K_2K_3}+\frac{H^2}{K_2K_3}+\frac{H}{K_3}}\cdots\cdots(12)$$

$$\rho=\frac{1}{1+\frac{K_1}{H}+\frac{K_1K_2}{H^2}+\frac{K_1K_2K_3}{H^3}}\cdots\cdots(13)$$

如吾人將氫離子濃度代入各式，可得圖（圖 1）

由圖易知，在各種酸度下所形成之主要鹽類。換言之：在特定土壤反應下，H^+ 濃度決定土壤平衡溶液磷鹽溶解度積之主要鹽類；亦即某一特定土壤溶液對一特定磷酸鹽所能溶解之限度也。

圖　一

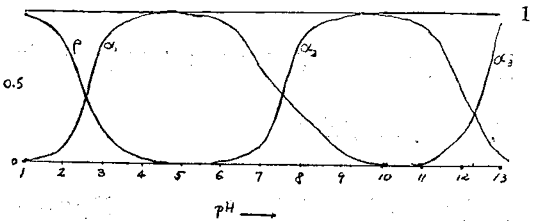


圖 1：磷酸之解離曲線。 $pk_1=2.12$, $pk_2=7.19$, $pk_3=12.02$ (Latimer, W.M.)

爲說明方便計，今假設在 pH 9～11範圍內 HPO_4^{2-} 離子佔絕對多數，若忽略 H_3PO_4, $H_2PO_4^-$

及 PO_4^{3-} 不計，則：

$$\alpha_2 \sim \frac{C_{HPO_4^-}}{C_P} \quad \cdots\cdots (11')$$

並定 S 爲鹽量，則造鹽度 (degnee of Salt Formation) 爲 σ：

$$\sigma = \frac{S}{C_P} \quad \cdots\cdots (12)$$

又依定義：　$C_P = H_3PO_4 + HPO_4^{2-} + S$ ⋯⋯(13)

並依質量作用定律，必爲（嚴格者須爲活度 activity）

$$C_{HPO_4^{2-}} \cdot C_{H^+} = Ka_2 \cdot C_{H_3PO_4} \quad \cdots\cdots (7')$$

及（B 爲金屬離子）：$C_{HPO_4^{2-}} \cdot C_{B^{n+}} = Ks \cdot S$ ⋯⋯(14)

解上列：(11′) (5), (12), (13), (7′) 及 (14) 式得：

$$\rho = \frac{1}{1 + \frac{K_2}{H}\left(\frac{B}{Ks} + 1\right)} \quad \cdots\cdots (15)$$

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{H}{K_2} + \frac{B}{Ks}} \quad \cdots\cdots (16)$$

$$\sigma = \frac{1}{1 + \frac{Ks}{B}\left(\frac{H}{K_2} + 1\right)} \quad \cdots\cdots (17)$$

如無造鹽反應，則

$$\rho = \frac{1}{1 + \frac{K_2}{H}} \quad \cdots\cdots (15')$$

即在有造鹽反應時，K_2 以 $K_2\left(\frac{B}{Ks} + 1\right)$ 代替，而此式對一加入極少量陽離子濃度時近似常數；換言之：即 ρ 曲線與一解離常數 $= K_2\left(\frac{B}{Ks} + 1\right)$ 者在沒有造鹽反應時相似。例如加極少量之 $Ca(OH)_2$ 於磷酸，則 ρ 曲線與前者近似。然任一鈣鹽過剩存在時，則 ρ 曲線即近似由一解離度爲 $K_2' = K_2\left(\frac{B}{Ks} + 1\right)$ 之較大之酸解離時者然。即 ρ 曲線因造鹽强度之不同作一水平位移。其大小即 $= -\log\left(\frac{B}{Ks} + 1\right)$。取各種不同 Ks 值圖解如圖 2。

圖　二

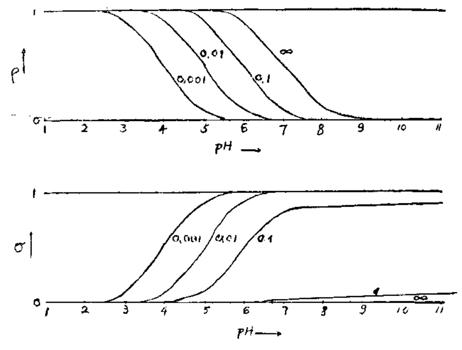


圖 2：假定 $k_2 = 10^{-7}$ 在 0.1 Molle 的一價陽離子下形成造鹽反應者。其假定溶解度積 k_s 則附註於曲線傍。

σ 曲線在 pH 值高時極顯著，亦即眞正的造鹽在達到一定鹼性度時始能形成 。換言之： H^+ 離子與其他陽離子競爭酸根。因之，僅在 H^+ 離子少時始有鹽之形成 。即土壤反應酸性時溶解度增大之謂也。

參 考 文 献

1. Michaelis, L. 1920 Biochem, Z. 103, 225
2. Michaelis, L. 1922 Die Wesserstoffionenkonzentration I, Springen, Berlin
3. Lin,H.C. 1963 Diss. Göttingen
4. Latimer, W.M. 1953 Oxidation potentials, Prince Hall, N.Y.